

ZrO₂ 负载量对负载型纳米 ZrO₂ /Al₂ O₃ 复合载体的结构及性能影响

李凝¹, 罗来涛²

(1. 桂林工学院 材料与化学工程系, 广西 桂林 541004; 2. 南昌大学 化学系, 江西 南昌 330047)

摘 要: ZrO₂在基载体 Al₂O₃表面存在分散阈值(0.242 g/gAl₂O₃)。在 ZrO₂/Al₂O₃复合载体中, ZrO₂负载量不同其分布和粒度大小不同, 当 ZrO₂负载量在 0.242 g/gAl₂O₃ - 0.60 g/gAl₂O₃ 的范围内, ZrO₂/Al₂O₃复合载体中纳米 ZrO₂的粒子的大小保持在 4.2 nm, 且单层分布在 Al₂O₃的表面。当 ZrO₂负载量大于 0.60 g/gAl₂O₃时, 纳米粒子的粒径增大, 并出现多层分布或堆积。XRD、DSC、HRTEM、XPS、H₂-TPR 结果表明, 随着 ZrO₂负载量增大, 复合载体中纳米 ZrO₂的分布由单层分布转化为多层或堆积分布, ZrO₂负载量为 0.60 g/gAl₂O₃时复合载体表面积最大 (164.3 m²/g), ZrO₂负载量的继续提高, 复合载体的表面积明显下降。

关 键 词: ZrO₂负载量; ZrO₂/Al₂O₃复合载体; 结构; 性能

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

许多活性组分可在金属氧化物载体表面自发分散成单层, 活性组分在载体中的分散程度和金属氧化物同载体间的相互作用直接影响催化材料的性能。负载型氧化物复合载体在化学工业、石油化工、环境保护、新材料和新能源开发等方面有重要的应用, 长期以来这类体系的研究一直是多相催化领域中的一个热点。活性组分与载体之间相互作用本质认识的不断深化, 对于了解催化剂表面活性位的结构和性能、催化作用机理和催化剂制备都有重要的意义^[1]。随着材料制备技术和催化学科的日益发展, 人们更深刻地认识到载体在实现活性组分分散的同时还必然会对分散物种的结构和性能产生一定的影响。如单个氧化物在氧化物载体上的体系 (MoO₃/Al₂O₃^[2]、NiO/Al₂O₃^[3]、V₂O₅/TiO₂^[4]等), 人们对不同价型氧化物与一系列载体相互作用的研究后提出了多种观点和模型, 氧化物在载体表面上的分散可自发进行, 其过程是通过表面湿润作用或表面羟基作用而实现, 其结果是在载体表面形成分散物种单层、表面致密单层^[5]、单层加小岛式^[6]的覆盖、分散物的阳离子在载体表面空位处的嵌入同时所伴随的阴离子在其附近定位等。目前, 人们在这方面的研究尚处一个探索阶段, 探讨和阐明更具普

遍意义的氧化物和载体间相互作用的规律是基础研究或应用基础研究中的一个较为活跃的课题。

ZrO₂是一种具有化学稳定性好的 p 型半导体, 易于产生氧空穴, 其表面同时具有酸碱性和氧化还原性。因此, 近年来 ZrO₂引起了催化学者的广泛兴趣^[7], 在催化氢化、FT 反应和氧化反应等方面 ZrO₂均受到特别的关注, ZrO₂在催化中应用的一个关键问题是从 Zr(OH)₄凝胶到 ZrO₂的热变化过程中表面积的损失。纳米粒子由于具有高的比表面积和丰富的表面缺陷而受到重视, 但纳米粒子本身处于热力学不稳定状态, 容易聚集导致表面积的损失, 同时活性组分的分散容量有限, 如要在 ZrO₂载体上高分散负载足够量的活性组分, 这就要求载体必需具有足够大的表面积, 在其它大表面积基载体上单层负载 ZrO₂是一种提高 ZrO₂表面积的方法^[7-8]。从纳米材料的合成原理出发, 设计有效的方法将具有优异性能的 ZrO₂以纳米形式直接在 Al₂O₃上合成, 使二者结合构成一种纳米 ZrO₂的单层分布复合载体结构, 这样的复合载体既充分发挥 ZrO₂载体的自身特性及其纳米载体的功能, 又可避免纳米粒子的高温团聚, 使 ZrO₂载体有比较高的比表面积。通过改变 ZrO₂的负载量来考察 ZrO₂在 Al₂O₃表面的分布情

收稿日期: 2006-11-07; 修回日期: 2007-02-01.

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划课题 (桂科攻 0630004-1D) 和高等学校博士点专项科研基金 (20040304001) 资助项目.

作者简介: 李凝 (1970.10-), 男, 博士, 副教授, 工业催化专业, 从事催化材料与多相催化教学和科研工作.

E-mail: lining5891539@163.com.

况,并用XRD、BET、HRTEM、DSC、FT-IR和TPD等技术探讨ZrO₂负载量对复合载体的比表面积和孔径分布、体相结构、热稳定性和表面酸碱性等性能的影响。

1 实验方法

1.1 复合载体的制备

将1 g Al₂O₃(晶相结构主要是 γ -Al₂O₃,含有少量的 δ -Al₂O₃,表面积为153 m²/g,大于20 nm的孔径分布在75%以上)置于容器中并抽空至0.01 MPa,继续抽空2 h后加入10%的十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液10 ml搅拌均匀后,按每克Al₂O₃负载一定量的ZrO₂加入1.0 mol/L的ZrOCl₂溶液,连续搅拌,浸渍4 h后加入10% NH₃·H₂O,调节pH=10,于50℃温度下陈化4 h后,过滤并洗涤除去Cl⁻(用硝酸银溶液检验),然后于微波炉中处理30 min得样品。

1.2 复合载体的表征

1.2.1 热分析 本试验用德国耐兹公司的STA-441型热综合分析仪和DSC-204型差示扫描量热仪对样品进行DSC-TG分析复合载体的热稳定性,以10℃/min的升温速度从室温升至800℃。

1.2.2 透射电镜(HRTEM) HRTEM在TenaiG²F20场发射透射电镜上进行,放大倍数为40万倍,加速电压200 Kv。

1.2.3 比表面积和孔径分布的测定 实验用美国Quantachronie公司生产的NOVE—1200e型比表面积与孔径测定仪,测定复合载体的比表面积,实验条件为在液氮条件下吸附氮气。

1.2.4 X射线光电子能谱(XPS) XPS在美国PERKINELEMER PHI-1600 ESCA SYSTEM上进行,靶材为Mg K α ;电压15 kV,功率300 W,分析面积0.8 mm²,真空室2×10⁻¹⁰,分辨率0.7 eV,灵敏度80 Kcp,取样深度2—5 nm,荷电校准(CIs=284.6 eV)。

1.2.5 程序升温脱附(TPD) NH₃-TPD或CO₂-TPD实验在自己组装的仪器上进行,将0.200 g样品置于管式反应器中,用高纯氮气吹扫30 min后,室温吸附NH₃或CO₂30 min,切换成高纯氮气(15 ml/min)于室温吹扫至基线稳定,然后以10℃/min的速度升至700℃。

1.2.6 程序升温还原(TPR) H₂-TPR实验在自己组装的仪器上进行。将0.200 g样品于850℃下用N₂吹扫40 min后降至室温,通入10% H₂-90% N₂的混合气(40 ml/min),以10℃/min的升温速率从

室温升至850℃,根据耗H₂量计算ZrO₂的还原度。

2 结果与讨论

2.1 ZrO₂在Al₂O₃上的分散阈值

利用微波技术在Al₂O₃载体上负载ZrO₂,负载量分别按每克Al₂O₃负载0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 g ZrO₂,并分别标记为ZrO₂-x/Al₂O₃(x:表示ZrO₂的负载量g/g),根据ZrO₂-x/Al₂O₃复合载体的XRD图(图1)。当ZrO₂与Al₂O₃的质量比值小于0.25时,XRD图中没有出现ZrO₂衍射峰,只在2 θ =34.4、48.5和67.7°出现基载体Al₂O₃的特征衍射峰,表明ZrO₂是以单分子层高度分散于基载体的表面。当比值为0.25时,在2 θ =30.6和34.2°处出现强度较弱的四方相ZrO₂(t-ZrO₂)的特征衍射峰,随着ZrO₂负载量增大,t-ZrO₂特征衍射峰的强度增强,表明ZrO₂在Al₂O₃存在一个分散阈值,当ZrO₂负载量低于分散阈值时,随着负载量的增加ZrO₂将在界面发生由单层分散,一直到负载量等于分散阈值为止,即不再进行界面分散,这种分散是属于非晶相分散,即属于长程无序而短程有序的非晶态微晶^[9-14]。当负载量增至分散阈值以上时,除了界面分散已达饱和外,该组分便开始聚集为体相被保存下来并被XRD定量检出,而已经形成的单层分散的界面过渡层仍将继续存在。同时在图1的结果中没有发现ZrO₂和Al₂O₃形成新的复合氧化物或固熔体的特征衍射峰。对复合载体进行XRD相定量分析,以ZrO₂晶相量对ZrO₂负载量作图得出ZrO₂在Al₂O₃表面分散阈值为0.242 g ZrO₂/

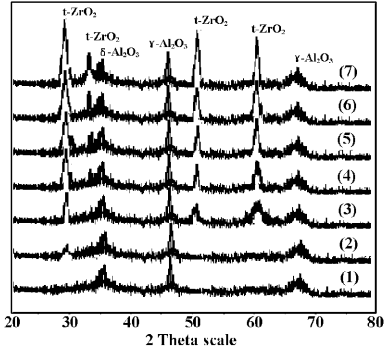


图1 不同ZrO₂负载量样品的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of the samples

- (1) ZrO₂-0.20/Al₂O₃; (2) ZrO₂-0.25/Al₂O₃;
(3) ZrO₂-0.30/Al₂O₃; (4) ZrO₂-0.35/Al₂O₃;
(5) ZrO₂-0.40/Al₂O₃; (6) ZrO₂-0.45/Al₂O₃;
(7) ZrO₂-0.50/Al₂O₃

gAl₂O₃.

2.2 负载型纳米 ZrO₂/Al₂O₃复合载体结构和性能研究

2.2.1 不同 ZrO₂ 负载量的 ZrO₂/Al₂O₃ 复合载体中

ZrO₂的平均粒径 根据 XRD 图和谢乐方程可分别计算出不同的负载量的样品中 ZrO₂粒子的大小,其结果如表 1 所示.

表 1 不同负载量样品中 ZrO₂粒子的大小

Table1 Particle size of ZrO₂ supported on Al₂O₃ in various duty ratio

Samples	Diameter of ZrO ₂ (nm)	Samples	Diameter of ZrO ₂ (nm)
ZrO ₂ -0.20/Al ₂ O ₃	no detection	ZrO ₂ -0.45/Al ₂ O ₃	4.1
ZrO ₂ -0.25/Al ₂ O ₃	4.0	ZrO ₂ -0.50/Al ₂ O ₃	4.1
ZrO ₂ -0.30/Al ₂ O ₃	4.1	ZrO ₂ -0.60/Al ₂ O ₃	4.2
ZrO ₂ -0.35/Al ₂ O ₃	4.1	ZrO ₂ -0.70(0.80)/Al ₂ O ₃	7.1(7.3)
ZrO ₂ -0.40/Al ₂ O ₃	4.2	ZrO ₂ -1.00/Al ₂ O ₃	11.7

表 1 的结果表明,不同 ZrO₂负载量的复合载体中 ZrO₂按分散阈值分布后剩余的晶体 ZrO₂以纳米粒子形式分布,当负载量不大于 0.60 g, ZrO₂的平均粒径的大小基本不变,大小为 4.1~4.2 nm;当负载量为0.7、0.8 和 1.0 g 时,纳米 ZrO₂粒子平均粒径分别为 7.1、7.3 和 11.7 nm,其中负载量为0.7 和 0.8 g 的 ZrO₂/Al₂O₃复合载体中 ZrO₂的平均粒径大小也几乎相等.由此可以发现 ZrO₂/Al₂O₃复合载体中纳米 ZrO₂的平均粒径大小与 ZrO₂负载量存在内在的联系,可以通过 ZrO₂负载量来控制纳米 ZrO₂的平均粒径.

2.2.2 不同 ZrO₂的负载量的复合载体中 ZrO₂的形貌

图 2 是不同 ZrO₂负载量的 ZrO₂/Al₂O₃复合载体的 HRTEM 照片,其中 a 与 b 的 ZrO₂分散情况相似,纳米 ZrO₂(表面颜色较深的粒子)单层均匀的分布在 Al₂O₃的表面; c 出现部分纳米粒子的堆积排列,即存在多层分布;而 d 纳米粒子较大,出现聚集现象.结果表明, ZrO₂负载量不同, ZrO₂/Al₂O₃复合载体中纳米 ZrO₂分布情况存在较大的差异,当 ZrO₂负载量不大于 0.60 g 时, ZrO₂粒子均匀分布在 Al₂O₃表面,随着 ZrO₂负载量的增加,复合载体中 ZrO₂的粒径也相应增大,出现团聚现象.

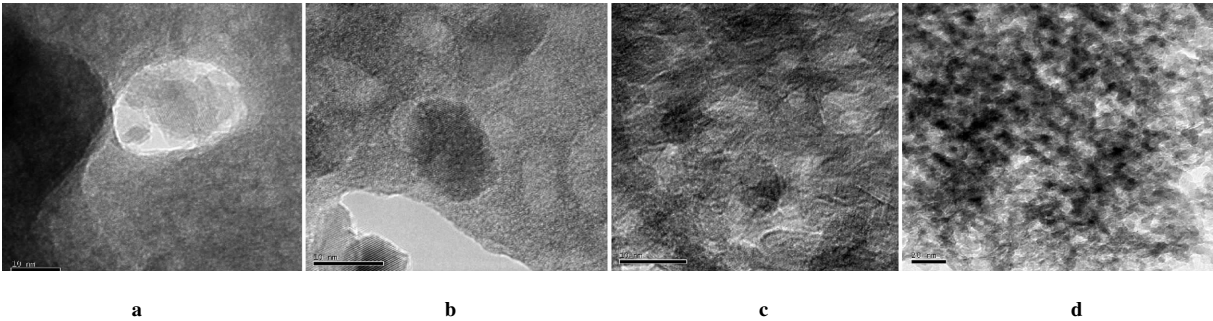


图 2 不同 ZrO 负载量的复合载体的 HRTEM 照片

Fig.2 HRTEM photograph of various nanosized ZrO₂/Al₂O₃ composite supports

a) ZrO₂-0.50/Al₂O₃, b) ZrO₂-0.60/Al₂O₃, c) ZrO₂-0.80/Al₂O₃, d) ZrO₂-1.00/Al₂O₃

2.2.3 不同 ZrO₂的负载量的复合载体的热稳定性分析 图 3 是 ZrO₂-0.60/Al₂O₃复合载体分别在 800、900、1 000、1 100 和 1 200 ℃ 温度下焙烧的 XRD 谱图,结果表明,800 ℃焙烧的样品的 XRD 图中只出现 γ、δ-Al₂O₃和 t-ZrO₂特征衍射峰,没有出现其它的衍射峰.但 900 ℃焙烧的样品在 2θ = 28.6°和 50.4°分别出现了单斜相 ZrO₂的衍射特征峰.1 000 ℃焙烧的样品除在 2θ = 28.6°和 50.4°衍射特征峰的强度增强外,在 2θ = 42.3°出现了一个

α-Al₂O₃的衍射峰,同时 γ-Al₂O₃的衍射峰强度降低.1 100℃焙烧的样品在 2θ = 74.6°出现氧化锆与氧化铝固熔体的衍射峰,相应的四方相氧化锆和 γ-Al₂O₃的特征峰消失,单斜相 ZrO₂和 α-Al₂O₃的特征峰强度增强.1 200 ℃焙烧的样品的 XRD 图中只在 2θ = 28.6°、42.3°、50.4°和 74.6°出现明显单斜相 ZrO₂、α-Al₂O₃和氧化锆与氧化铝固熔体的衍射特征峰.为了进一步探讨不同氧化锆负载量的复合载体中纳米氧化锆的分布情况,从纳米氧化锆与基载体

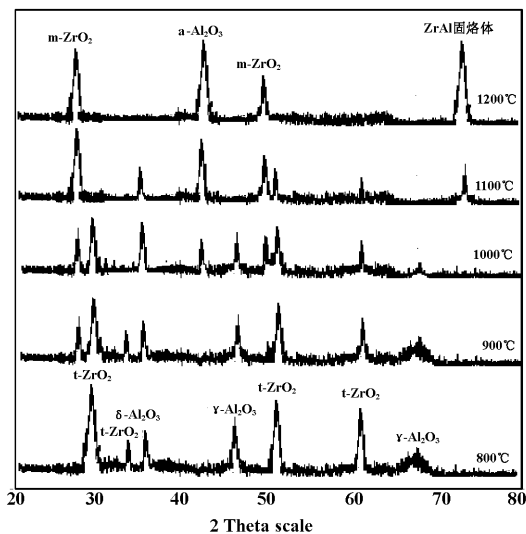


图 3 不同焙烧温度的 ZrO_2 -0.60/ Al_2O_3 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of ZrO_2 -0.60/ Al_2O_3 samples
under various temperature

的相互作用的角度出发,我们将样品 ZrO_2 -0.242/ Al_2O_3 、 ZrO_2 -0.60/ Al_2O_3 、 ZrO_2 -0.80/ Al_2O_3 进行了 DSC 分析,其结果如图 4 所示.按分散阈值分布的样品 ZrO_2 -0.242/ Al_2O_3 在 1 020 ~ 1 140 °C 温度区出现一个吸热峰,样品 ZrO_2 -0.60/ Al_2O_3 分别在 840 ~ 960 °C 和 1 000 ~ 1 140 °C 温度区分别出现二个吸热峰,而样品 ZrO_2 -0.80/ Al_2O_3 分别在 620 ~ 760 °C、830 ~ 1 000 °C 和 1 040 ~ 1 180 °C 温度区出现 3 个吸热峰.按阈值分布的样品,单层分散的 ZrO_2 中的 Zr^{4+} 完全暴露与载体形成强相互作用^[15],因此稳定性较好,当温度足够高时, ZrO_2 与 Al_2O_3 形成固熔体和 Al_2O_3 的相变出现吸热峰;样品 ZrO_2 -0.60/ Al_2O_3 按阈值分布后剩余的 ZrO_2 以纳米晶粒存在,温度升高时,纳米粒子与载体的结合力减弱,四方相 ZrO_2 转变为单斜相 ZrO_2 ,因此在 840 ~ 960 °C 出现一个吸热峰归属四方相 ZrO_2 转变为单斜相 ZrO_2 ,当温度继续升高, ZrO_2 熔解或与 Al_2O_3 形成固熔体,因此在 1 000 ~ 1 140 °C 温度范围出现一个高温吸热峰可归属 ZrO_2 与 Al_2O_3 形成固熔体和 Al_2O_3 的相变;而样品 ZrO_2 -0.80/ Al_2O_3 在 620 ~ 760 °C 范围出现的吸热峰可能是外层分布的纳米粒子与主体的结合力较弱,温度升高,该部分粒子首先发生相态的改变,四方相 ZrO_2 转变为单斜相 ZrO_2 ;继续升温,与载体作用较强的内层分布的纳米粒子层同样也出现样品 ZrO_2 -0.60/ Al_2O_3 的情况,但在高温区样品 ZrO_2 -0.80/ Al_2O_3 吸热峰温较前两样品稍高,因为 ZrO_2 -0.80/ Al_2O_3 中纳米 ZrO_2 在形成固熔体前的相

变过程中形成了较大的颗粒,与 Al_2O_3 形成固熔体的温度稍高于其它样品. ZrO_2 -0.60/ Al_2O_3 样品,由于纳米平均粒径较小,在微波作用下,纳米粒子与载体形成了一种强相互作用,纳米粒子单层均匀分布,满足热力学能量分布的要求. ZrO_2 -0.80/ Al_2O_3 样品 ZrO_2 粒径相对较大,在单层分布的基础上还有一部分纳米粒子出现重叠或在第一层分布的基础堆积.即 DSC 曲线中 620 ~ 760 °C 范围出现的吸热峰可能是这部分纳米粒子的相变.

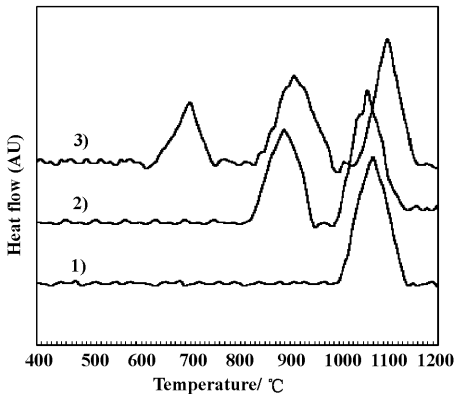


图 4 样品的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of samples

1) ZrO_2 -0.242/ Al_2O_3 ; 2) ZrO_2 -0.60/ Al_2O_3 ;
3) ZrO_2 -0.80/ Al_2O_3

2.2.4 不同 ZrO_2 负载量的复合载体表面积 表 3 是 ZrO_2 负载量分别为 0.24、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80 g/g Al_2O_3 样品的表面积.当 ZrO_2 的分散量低于 0.60 g 时,复合载体的表面积随 ZrO_2 的负载量增加而变化不大,当 ZrO_2 的负载量高于 0.60 g/g 时,复合载体的表面积明显下降. ZrO_2 的负载量低于 0.60 g/g 时,一方面 Al_2O_3 表面的八面体空位大部分被 Zr^{4+} 离子所占据^[1],形成复合载体后,表面主要以 ZrO_2 纳米粒子形式存在,纳米粒子会造成部分 Al_2O_3 的小的孔堵塞,使表面积下降;另一方面由于纳米尺寸较小,能提供较大的表面积,纳米粒子提供的表面积与下降的表面积相当.而负载量继续增大,形成的纳米粒子较大,堵塞现象明显,而尺寸大的粒子其本身的表面积相对小尺寸的粒子要小,纳米粒子所提供的表面积不足以弥补孔径被堵塞而下降的表面积,因此总的表面积下降.结果表明,制备负载型复合载体,复合载体的表面积与负载物的分布方式及负载量具有较大的关系,当负载物按照分散阈值分布时,复合载体的表面积主要由基载体提供,负载量增大,负载物在阈值分散的基础上

先形成单层纳米粒子分布在载体的表面,此时复合载体的表面积主要由 ZrO_2 纳米粒子的贡献,负载量继续增大后,形成的纳米粒子平均直径较大,堵塞

作用占优势,纳米粒子提供的表面积不足以弥补堵塞现象所造成的表面积的下

表 3 不同负载量的样品的表面积
Table 3 Surface area of various supports

Samples	Surface area m^2/g	Samples	Surface area m^2/g
$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.00$	151.4	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.60$	164.3
$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.24$	148.6	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.70$	105.5
$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.40$	152.4	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.80$	103.6
$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.50$	158.8	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1.00$	78.3

2.2.6 不同 ZrO_2 负载量的复合载体的酸碱特性

为了考察 ZrO_2 负载量变化对复合载体的表面酸碱性的影响,我们将 $\text{ZrO}_2\text{-}x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.24, 0.60, 0.80$) 三个复合载体分别进行了 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 和 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 分析,其结果如图 6 和图 7.

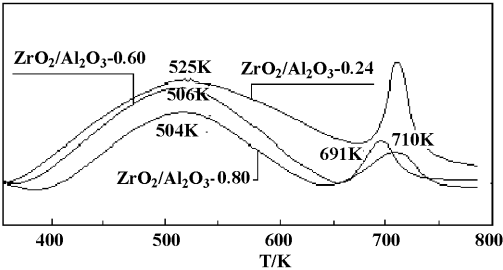


图 5 不同 ZrO_2 负载量的复合载体 $\text{NH}_3\text{-TPD}$
Fig. 5 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ of various nanosized $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite supports

图 5 结果表明, ZrO_2 负载量不同的复合载体表面酸性存在一定的差异,其变化规律是 ZrO_2 按照阈值分布的复合载体其表面酸性分别大于 $\text{ZrO}_2\text{-}x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.60, 0.80$), 但 $\text{ZrO}_2\text{-}0.60/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面酸性大于 $\text{ZrO}_2\text{-}0.80/\text{Al}_2\text{O}_3$. 复合载体的酸量并不是基载体与负载在其上的 ZrO_2 的酸量的简单叠加,复合载体的酸量的变化,一方面 ZrO_2 与 Al_2O_3 的作用产生了新的酸性中心,改变了复合载体的酸性质,另一方面单纯的纳米 ZrO_2 团聚比较严重,而负载型的纳米 ZrO_2 分散性较高,高分散的纳米 ZrO_2 可能提供更多的表面酸中心,提供更大的酸量,使复合载体的酸量增加. 当 ZrO_2 的负载量继续增加,由于纳米粒子团聚和出现多层分布,单位质量的纳米 ZrO_2 提供的酸量降低,虽然 ZrO_2 提供的总酸量还可能增加,但已经不能弥补因 Al_2O_3 的相对含量降低而造成的酸量减少,复合载体的酸量下降. 其酸强度的变化规律与复合载体中纳米 ZrO_2 粒子的大小

有关,纳米 ZrO_2 粒子越小表面存在的缺陷越多和与基载体的相互作用越强,表面存在的酸性中心和微波诱导产生的酸性中心强度越大,因此复合载体的酸强度也越大. 图 6 是 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 测出的不同 ZrO_2 负载量的复合载体的碱性中心结果,结果表明, ZrO_2 的负载量不同其表面碱性中心数和表面碱性中心强度的变化规律是 $\text{ZrO}_2\text{-}0.60/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2\text{-}0.80/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2\text{-}0.24/\text{Al}_2\text{O}_3$. 当 ZrO_2 的按阈值负载时,由于 ZrO_2 高度分散,有利于酸性中心的形成,复合载体的表面碱性中心主要依赖于基载体提供,当负载量增加,表面的纳米粒子成为提供碱性中心的主要贡献源,纳米粒子越小,其表面存在的缺陷和表面羟基越多,同时与基载体的相互作用越强,微波诱导电子的转移和跃迁产生的碱性中心也越多.

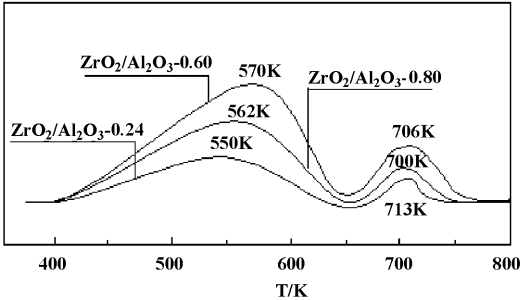


图 6 不同 ZrO_2 负载量的复合载体 $\text{CO}_2\text{-TPD}$
Fig. 6 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ of various nanosized $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite supports

2.2.6 不同 ZrO_2 负载量的复合载体的还原特性

图 7 是不同 ZrO_2 负载量的复合载体 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 结果,从图中可以发现, ZrO_2 按阈值负载的复合载体在 1 168 K 处出现一个还原峰,这对应于高度分散的 ZrO_2 的部分还原,魏俊梅等^[16] 在研究纳米 ZrO_2 负载 Ni 催化剂,也表明了纯纳米 ZrO_2 具有一定的还

原性,其还原温度在 1 000 K 附近.按照阈值分布的 ZrO_2 发生的部分还原其温度较高,是由于高度分散的 ZrO_2 与基载体之间存在较强的相互作用. ZrO_2 负载量为 0.60 g 的复合载体其 TPR 谱图中出现了两个还原峰,一个在 1 079 K,该峰对应与分布在复合载体表面的纳米 ZrO_2 粒子的还原,此部分纳米 ZrO_2 粒子虽然与基载体存在较强的作用力,但相对于单分子层高度的分散的 ZrO_2 作用力要弱,因此还原温度也相对较低,在 1 183 K 出现的还原峰可归属于单分子层分散的 ZrO_2 的部分还原,但由于表面纳米粒子的屏蔽作用,导致还原温度的稍有升高.而 ZrO_2 负载量为 0.80 g 的复合载体在 TPR 结果中出现了三个还原峰,其还原峰温分别为 1 064、1 095 和 1 189 K,从前面分析结果知道,该复合载体中 ZrO_2 纳米粒子出现了多层分布,在 1 064 K 的还原峰是与复合载体作用较弱的外层纳米 ZrO_2 粒子的部分还原,其次是内层纳米粒子和单分子层高度分散的 ZrO_2 的部分还原.负载型 ZrO_2 纳米粒子这种在一定程度上的可还原性会造成缺氧的亚稳表面,为活化 CO_2 并形成活性氧提供活性位—氧缺陷.

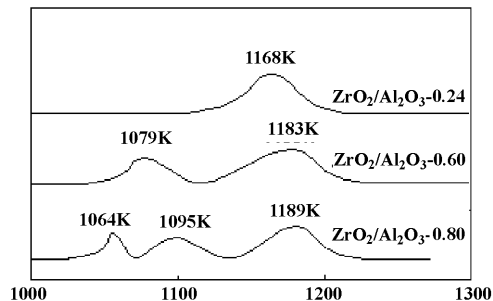


图 7 不同 ZrO_2 负载量的复合载体 H_2 -TPR

Fig. 7 H_2 -TPR of various nanosized $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite supports

3 结 论

3.1 ZrO_2 在经过扩孔的 Al_2O_3 上进行分布时,存在分散阈值,其阈值为 0.242 g $\text{ZrO}_2/\text{gAl}_2\text{O}_3$,当 ZrO_2 负载量超过分散阈值时,剩余 ZrO_2 以纳米粒子的形式分布在基载体的表面,当负载量不大于 0.60 g,纳米粒子按照单层均匀分布,并具有较大的比表面积和适宜的孔径分布.

3.2 TEM 和 DSC 分析表明,不同 ZrO_2 负载量的复合载体其结构不同,要制备单层分布负载型纳米 $\text{ZrO}_2/\text{gAl}_2\text{O}_3$ 复合载体,可通过控制 ZrO_2 的负载量实现.

3.3 复合载体的表面存在酸碱性的,其表面酸碱中心数与 ZrO_2 负载量的有关,复合载体的表面酸、碱量不是两种物质的简单叠加,与纳米 ZrO_2 的分散状态和粒子的大小等因素有关,纳米 ZrO_2 粒子单层均匀分布的复合载体具有较多表面碱性中心和较少的酸性中心.

3.4 复合载体中的 ZrO_2 具有一定可还原性, H_2 -TPR 结果进一步表明, ZrO_2 负载量不同,其复合载体的结构不同, $\text{ZrO}_2/\text{gAl}_2\text{O}_3$ -0.60 复合载体中纳米 ZrO_2 粒子是单层分布于载体的表面.

参考文献:

- [1] Chen Y (陈 懿). *J. Fudan University, Natural Science* (复旦大学学报(自然科学版)) [J], 2002, **41** (3): 252 ~ 256
- [2] Leyrer J, Zaki M I, Knozinger H. *Journal of Physical Chemistry* [J], 1986, **90**: 4 774 ~ 4 779
- [3] Wang J, Dong L, Hu Y, et al. *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2001, **157**: 274 ~ 278
- [4] Bulushev D A, Kiwi-Minsker L, Renken A. *Catalysis Today* [J], 2000, **57**: 231 ~ 235
- [5] Xie Y C, Tang Y Q. *Advance in Catalysis* [J] 1990, **37**: 1 ~ 43
- [6] Hall W K. *Chemistry and uses of Mo* [A]. USA, New York, 1982: 343
- [7] Jiu Jin-ting (酒金婷), Ge Yao (葛 钥), Zhang Lai-cheng (张涑成). *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报) [J], 2001, **16**(5): 867 ~ 871
- [8] a) Li Ning (李 凝), Luo Lai-tao (罗来涛). *J. Mol. Catal. China* (分子催化) [J], 2005, **19**(5): 366 ~ 370
b) Hu Chang-yuan (胡长员), Luo Lai-tao (罗来涛), Liu Wen-di (刘文砥). *J. Mol. Catal. ()* [J], 2003, **17**(3): 188 ~ 192
- [9] Chen K, Xie S, Igesia E, et al. *Journal of Catalysis* [J], 2000, **189**: 422 ~ 430
- [10] Xu Bin (徐 斌), Dong Lin (董 林), Chen Yi (陈 懿). *Chin. J. Catal* (催化学报) [J], 1997, **18**: 183 ~ 184
- [11] Wang J, Dong L, Hu Y, et al. *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2001, **157**: 274 ~ 278
- [12] Xie Y C, Tang Y Q. *Advance in Catalysis* [J], 1990, **37**: 1 ~ 43
- [13] Liu Z, Chen Y. *Journal of Catalysis* [J], 1998, **177**: 314 ~ 324
- [14] Zhang L, Lin J, Chen Y. *J. Chem. Soc* [J] 1992, **88**:

497 ~ 498

[16] Wei Jun-mei (魏俊梅), Xu Bo-qing (徐柏庆) et al.

[15] Chen K, Xie S, Iglesia E, et al. *Journal of Catalysis**Chem. J. Chin. Univer* (高等学校化学学报) [J].[J], 2000, **189**: 421 ~ 4302002, **23**(11): 2 106 ~ 2 107

Effect of ZrO_2 Loading Ammount on Structure and Properties of $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Support

LI Ning, LUO Lai-tao

(1. *Department of Material and Chemical engineer, GuiLin Institute of Technology, GuangXi 541004, China;*2. *Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang, 330047, China*)

Abstract: There existed a dispersion threshold value ($0.242 \text{ g/gAl}_2\text{O}_3$) for the ZrO_2 supported on Al_2O_3 , which was similar to close-packed monolayer dispersion model. In the $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite supports, the disparity in ZrO_2 loading led to different distribution and particle sizes. When the ZrO_2 loading amount was in the range of $0.242 \sim 0.60 \text{ g/gAl}_2\text{O}_3$, particle size was around 4.2 nm with monolayer distribution on the surface of Al_2O_3 , the particle size increased with multilayer distribution or packing form when the ZrO_2 loading amount was more than $0.60 \text{ g/gAl}_2\text{O}_3$. The results of XRD, DSC, HRTEM, XPS and H_2 -TPR showed that the distribution of ZrO_2 in the composite supports changed from monolayer to multilayer or packing form. When the ZrO_2 loading amount was at $0.60 \text{ g/gAl}_2\text{O}_3$, the composite support had the maximal specific surface area ($164.3 \text{ m}^2/\text{g}$), and when the ZrO_2 loading amount continued to increase, the specific surface area dropped markedly.

Key word: ZrO_2 loading amount; $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite support; Structure; prosperity